

日本国特許庁

JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 3月27日

REC'D 23 MAY 2003

出願番号

Application Number:

特願2002-087438

[ST.10/C]:

[JP2002-087438]

出願人

Applicant(s):

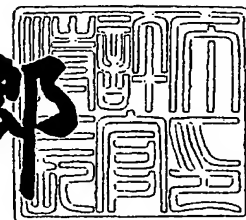
三井化学株式会社

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 5月 9日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3033283

【書類名】 特許願

【整理番号】 P0000923

【提出日】 平成14年 3月27日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 21/304
C09J 7/02

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市南区丹後通 2 - 1 三井化学株式会社内

【氏名】 宮川 誠史

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市南区丹後通 2 - 1 三井化学株式会社内

【氏名】 片岡 真

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市南区丹後通 2 - 1 三井化学株式会社内

【氏名】 中島 純

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市南区丹後通 2 - 1 三井化学株式会社内

【氏名】 才本 芳久

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市南区丹後通 2 - 1 三井化学株式会社内

【氏名】 早川 慎一

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

【氏名】 藤井 靖久

【特許出願人】

【識別番号】 000005887

【氏名又は名称】 三井化学株式会社

【代理人】

【識別番号】 100076613

【弁理士】

【氏名又は名称】 苗村 新一

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 133881

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 半導体ウェハ表面保護用粘着フィルム及び該粘着フィルムを用いる半導体ウェハの保護方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基材フィルムの片表面に粘着剤層が形成された半導体ウェハ表面保護用粘着フィルムであって、 25°C における貯蔵弾性率 (E') が $1 \times 10^8 \sim 1 \times 10^{10} \text{ Pa}$ 、厚みが $10 \sim 120 \mu\text{m}$ である基材フィルムの片表面に粘着剤層が形成され、該粘着剤層が、架橋剤と反応し得る官能基を有し、動的粘弾性の $\tan \delta$ が最大となる温度 (T_a) が $-50 \sim 5^{\circ}\text{C}$ であるアクリル酸アルキルエステル系共重合体 (A) 100 重量部、架橋剤と反応し得る官能基を有し、動的粘弾性の $\tan \delta$ が最大となる温度 (T_b) が 5°C を超え、 50°C 以下であるアクリル酸アルキルエステル系共重合体 (B) 10 ~ 100 重量部、並びに、前記 (A) 及び (B) の合計量 100 重量部に対し、1 分子中に 2 個以上の架橋反応性官能基を有する架橋剤 (C) 0.1 ~ 10 重量部を含み、厚みが $5 \sim 50 \mu\text{m}$ であることを特徴とする半導体ウェハ表面保護用粘着フィルム。

【請求項 2】 半導体ウェハ表面保護用粘着フィルムを、その粘着剤層を介して半導体ウェハの回路形成表面に貼着して、該半導体ウェハの回路非形成面に対して研削加工を施し、次いで、該半導体ウェハ表面保護用粘着フィルムを剥離する半導体ウェハの保護方法であって、半導体ウェハ表面保護用粘着フィルムとして、請求項 1 記載の半導体ウェハ表面保護用粘着フィルムを用いることを特徴とする半導体ウェハの保護方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体ウェハ表面保護用粘着フィルム及び該粘着フィルムを用いる半導体ウェハの保護方法に関する。詳しくは、半導体集積回路の製造工程において、半導体ウェハの回路非形成面（以下、ウェハの裏面という）を研削加工して該半導体ウェハを薄層化する際に、半導体ウェハの破損、汚染を防止するために、半導体ウェハの回路形成表面（以下、ウェハの表面という）に粘着剤層を介し

て貼着される半導体ウェハ表面保護用粘着フィルム及びそれを用いる半導体ウェハの保護方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

通常、半導体装置は、高純度シリコン単結晶等をスライスしてウェハとした後、イオン注入、エッチング等により集積回路を組み込み、さらに、集積回路が組み込まれた後のウェハの裏面をグラインディング、ラッピング、ポリッシング等の手段により機械的に研削してウェハの厚みを薄くする裏面研削工程を経た後、ダイシングしてチップ化する方法により製造されている。従来、これらの工程の中で、ウェハの裏面を研削加工する際に、ウェハの破損、汚染を防止するために半導体ウェハ表面保護用粘着フィルムが用いられている。

【0003】

具体的には、半導体ウェハの表面に半導体ウェハ表面保護用粘着フィルムをその粘着剤層を介して貼着してウェハ表面を保護した後、該ウェハの裏面を機械的に研削する。研削した後、必要に応じて、引き続きウェハ裏面の薬液処理が実施されることがある。これらの裏面処理工程が完了した後、該粘着フィルムはウェハ表面から剥離される。

【0004】

このような半導体ウェハ表面保護用粘着フィルムに要求される性能の一つとして、半導体ウェハの裏面を研削する際に使用する冷却水（以下、研削水という）の浸入防止性能が挙げられる。ウェハ表面には、ポリイミド等のコーティング層、酸化珪素膜、窒化珪素膜等の蒸着膜、スクライブライン（ダイシングストリート）等に起因するウェハ最外周部から溝状に窪んだ凹部が存在する。通常、溝状に窪んだ凹部の深さは2～20 μm 程度である。このようなウェハ表面に存在する凹部がウェハの最外周部まで到達している半導体ウェハの裏面を研削する場合には、粘着剤層の凹部に対する密着が不十分であると、凹部を通じて研削水が浸入することがあった。ひとたび凹部を通して研削水がウェハ表面と粘着フィルムの上に浸入すると、浸入した研削水によりウェハ表面から粘着剤層の剥離が進行し、ウェハ表面と粘着剤層の間への研削水のしみ込みが加速され、集積回路表面

全体が研削水と共に浸入した研削屑により汚染される傾向がある。最悪の場合、浸入した研削水の影響で裏面研削中に表面保護用粘着フィルムが剥がれ、ウェハの破損を招くこともあった。

【 0 0 0 5 】

こうした問題を防止するために、粘着フィルムの粘着剤層の厚みを厚くし、ウェハ表面の凹部と粘着剤層の密着性を向上させる手段がとられている。しかしながら、この手段を用いた場合には、粘着フィルムのウェハ表面に対する粘着力がウェハの強度以上に大きくなり、ウェハの厚み、表面形状等の諸条件によっては、裏面研削後にウェハ表面から粘着フィルムを剥離する際に、自動剥がし機で剥離トラブルが発生して作業性を悪化させたり、時にはウェハを完全に破損してしまうことがあった。また、ウェハの種類によっては、凹部の深さが $20\text{ }\mu\text{m}$ を超えるものも存在しており、このようなウェハに対応するために、粘着剤層の厚みをさらに厚くした場合には、粘着フィルムの生産性が悪化して製造コストが上昇するため、安価な粘着フィルムを提供することが困難であり、現実的な解決策とはなっていなかった。

【 0 0 0 6 】

このような裏面研削時の研削水の浸入の問題を解決する手段として、例えば特開昭 6 0 - 1 8 9 9 3 8 号公報には、半導体ウェハの裏面を研磨するにあたり、このウェハの表面に感圧性接着フィルムを貼り付け、ウェハ裏面を研磨した後、接着フィルムを剥離する半導体ウェハの保護方法において、上記の感圧性接着フィルムが光透過性の支持体とこの支持体上に設けられた光照射により硬化し三次元網状化する性質を有する感圧性接着剤層とからなり、研磨後、接着フィルムを剥離する前に接着フィルムに光照射する半導体ウェハの保護方法が開示されている。

【 0 0 0 7 】

上記発明に開示されている半導体ウェハの保護方法は、剥離前に光照射することによって粘着フィルムのウェハ表面に対する粘着力を低下させることができるため、剥離時の作業性、ウェハ破損の問題を考慮せずに裏面研削時のウェハ表面に対する密着性を十分に大きくすることができるため、前述のウェハ表面と粘着

剤層との間への研削水及び研削屑の浸入の問題は解決される。

【 0 0 0 8 】

しかしながら、該粘着フィルムは、光照射により硬化し、三次元網状化する性質を感圧接着剤（粘着剤）層に付与するために、粘着剤層中に光開始剤、及び、光重合性オリゴマー等の低分子量化合物を含有する。ウェハの表面形状や光照射強度、時間等の諸条件によっては、粘着剤層の硬化が不十分となることがあり、剥離後のウェハ表面に、未反応の状態で残留したこれらの低分子量化合物に起因する糊残りの問題が発生することがあった。その問題を防止するためには光照射装置内を窒素等の不活性ガスで充填する必要がある、製造コストが上昇すると共に、工程の大型化、複雑化を招くという問題があった。

【 0 0 0 9 】

また、特開平 5 - 3 3 5 2 8 8 号公報には、支持シートに感圧接着層を設けてなり、その感圧接着層がゲル分率 4 0 % 以上であり、かつ水溶性ポリマーを含有することを特徴とする半導体ウェハの保護部材が開示されている。この発明に開示されている半導体ウェハの保護部材（粘着フィルム）は、その感圧接着層に水溶性ポリマーを含有することによって、該保護部材を回路パターン形成面等から剥離した後に、有機溶剤による前洗浄をすることなく直接水洗しても十分に清澄に洗浄処理でき、従って有機溶剤による前洗浄を省略できるとするものである。さらに、ウェハの裏面研磨時等における接着界面への水の浸入防止、研磨屑による回路パターン形成面等への汚染防止、剥がれによるウェハ損傷の防止等の保護機能、及び剥離時における研磨ウェハ等の割れ防止の剥離容易性も満足し、且つ、ブリードで半導体ウェハに付着した水溶性ポリマーも水洗で容易に洗浄することができるとも記載されている。

【 0 0 1 0 】

しかしながら、この保護部材を半導体ウェハの裏面研削時の表面保護用に用いた場合、ブリードした水溶性ポリマーにより粘着剤層の凝集力が低下し、ウェハの表面形状、裏面研削条件、剥離条件等の諸条件によっては、ウェハから保護部材を剥離する際に、凝集破壊による糊残りが発生し、ウェハ表面を汚染することがあった。この凝集破壊による糊残りは、水洗によっても完全には除去できない

ことがあり、後工程においてパッケージング不良等の問題を引き起こすことがあった。

【0011】

近年、携帯情報端末用途、及び、ICカード用途など、半導体集積回路チップに対する薄層化の要求が益々高まっている。上記のような用途に用いられる半導体ウェハは、裏面研削により厚みが $200\mu\text{m}$ 以下になるまで薄層化されるのが一般的であり、場合によっては厚みが $50\mu\text{m}$ 程度まで裏面研削されることもある。研削後の厚みが薄くなればなるほど、研削に必要な時間、すなわち、研削の際に冷却水にさらされる時間が増加する。そのため、 $200\mu\text{m}$ 以下になるまでウェハを薄層化する研削条件下では、前述した研削中の水の浸入によるウェハの汚染や破損の危険性が一層高まっていると言える。また、チップの高性能化や半導体製造プロセスの技術革新に伴い、集積回路表面の形状は複雑化する傾向にあり、ウェハ表面に存在する凹部には、深さが $20\mu\text{m}$ を超えるものも登場してきている。中には $40\mu\text{m}$ 程度にまで達するものもある。

【0012】

かかる状況下、半導体ウェハ表面保護用粘着フィルムには、ウェハ表面に存在する凹部が深く、凹部を通して研削水が浸入しやすいウェハや、研削後の厚みが薄く、長時間研削水にさらされるため水が浸入する恐れが高い研削条件下であっても、回路表面への水の浸入を効果的に防止することができる、従来より高いレベルでの水の浸入防止性能を満足することが求められている。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、上記問題に鑑み、半導体ウェハ表面に対する優れた密着性と適度の粘着力を有し、研削水の浸入によるウェハ表面の汚染、破損を防止することができ、しかも剥離する際にウェハを破損することがなく、剥離した後にはウェハ表面に糊残りしてウェハを汚染することのない半導体ウェハ表面保護用粘着フィルム、及びそれを用いる半導体ウェハの保護方法を提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、研削水の浸入を効果的に防止するためには、粘着フィルムをウェハ表面の凹部に対してよく密着させるのみならず、例え凹部を通じて研削水が浸入を開始した場合にも、粘着剤層とウェハ表面との剥離を進行させないことが重要と考え、鋭意検討を行った。その結果、特定の貯蔵弾性率を有する高弾性の基材フィルムの片表面に、動的粘弾性の $\tan \delta$ が最大となる温度がそれぞれ特定の温度範囲にある少なくとも 2 種類のアクリル酸アルキルエステル系共重合体と架橋剤とを特定の組成で含む粘着剤層を特定の厚みで設けることによって、前記課題が達成できることを見出し、本発明を完成した。

【0015】

すなわち、本発明は、基材フィルムの片表面に粘着剤層が形成された半導体ウェハ表面保護用粘着フィルムであって、 25°C における貯蔵弾性率 (E') が $1 \times 10^8 \sim 1 \times 10^{10} \text{ Pa}$ 、厚みが $10 \sim 120 \mu\text{m}$ である基材フィルムの片表面に粘着剤層が形成され、該粘着剤層が、架橋剤と反応し得る官能基を有し、動的粘弾性の $\tan \delta$ が最大となる温度 (T_a) が $-50 \sim 5^{\circ}\text{C}$ であるアクリル酸アルキルエステル系共重合体 (A) 100 重量部、架橋剤と反応し得る官能基を有し、動的粘弾性の $\tan \delta$ が最大となる温度 (T_b) が 5°C を超え、 50°C 以下であるアクリル酸アルキルエステル系共重合体 (B) 10 ~ 100 重量部、並びに、前記 (A) 及び (B) の合計量 100 重量部に対し、1 分子中に 2 個以上の架橋反応性官能基を有する架橋剤 (C) 0.1 ~ 10 重量部を含み、厚みが $5 \sim 50 \mu\text{m}$ であることを特徴とする半導体ウェハ表面保護用粘着フィルムである。

【0016】

また、本発明の他の発明は、半導体ウェハ表面保護用粘着フィルムを、その粘着剤層を介して半導体ウェハの回路形成表面に貼着して、該半導体ウェハの回路非形成面に対して研削加工を施し、次いで、該半導体ウェハ表面保護用粘着フィルムを剥離する半導体ウェハの保護方法であって、半導体ウェハ表面保護用粘着フィルムとして、前記半導体ウェハ表面保護用粘着フィルムを用いることを特徴とする半導体ウェハの保護方法である。

【0017】

本発明に係わる半導体ウェハ表面保護用粘着フィルムの第1の特徴は、粘着剤層を形成する基材フィルムの25℃における貯蔵弾性率(E')と厚みが特定の範囲にある点にある。また、第2の特徴は、動的粘弾性の $\tan \delta$ が最大となる温度が、各々-50～5℃、5℃を超える温度～50℃である2種のアクリル酸アルキルエステル系共重合体(A)及び(B)と、前記アクリル酸アルキルエステル系共重合体中の官能基と反応し得る架橋反応性官能基を1分子中に少なくとも2個以上有する架橋剤(C)とを特定の組成で主成分として含有する粘着剤層が、前記基材フィルムの片表面に特定の厚みで設けられている点にある。

【0018】

かかる構成を採用することにより、半導体ウェハ表面の凹部に粘着フィルムがよく密着すると同時に、例え研削水が凹部を通じて浸入を開始したとしても、粘着剤層とウェハ表面との剥離の進行を抑制することができる。そのため、研削水、研削屑の浸入によるウェハ表面の汚染、ウェハの破損を極めて効果的に防止することができる。また、粘着フィルムを剥離する際には、適度な粘着力で剥離でき、しかも剥離後のウェハ表面に糊残りすることがない。

【0019】

本発明の上記構成、及びそれらを採用することによって奏される効果との関係については定かではないが、以下のように推定する。粘着剤層を形成する基材フィルムの貯蔵弾性率(E')を $1 \times 10^8 \sim 1 \times 10^{10}$ Paという比較的高い範囲に限定し、その厚みを10～120 μm の範囲とすることにより、粘着フィルムとウェハ表面との界面に浸入しようとする研削水が、粘着フィルムを剥離させようとする方向に加える負荷に対して、粘着フィルムが耐えることができる強度を有し、粘着フィルムのウェハ表面との剥離の進行を防止することができる。また、粘着剤層中に含まれる少なくとも2種のアクリル酸アルキルエステル系共重合体のうち、動的粘弾性の $\tan \delta$ が最大となる温度を-50～5℃という比較的低い側に有する(A)は、粘着剤層に対して適度な柔軟性を与え、粘着フィルムを半導体ウェハ表面に貼り付ける際に、粘着フィルムの粘着剤層を、ウェハの表面に存在する凹部に対してよく密着させる効果を発揮する。

【0020】

また、動的粘弾性の $\tan \delta$ が最大となる温度が 5°C を超える温度 $\sim 50^{\circ}\text{C}$ と比較的高い側にある (B) を、(A) 100 重量部に対して 10 \sim 100 重量部含有することにより、上記の凹部に対する優れた密着性を保ったまま、研削水が粘着フィルムを剥離させようとする負荷に対して耐えうるだけの適度な強靱さを与え、粘着剤層とウェハ表面との剥離を進行させず、水浸入を防止することができるのである。また、前記構成に加えて、これらのアクリル酸アルキルエステル系共重合体 (A) 及び (B) の合計量 100 重量部に対して、架橋剤 0.1 \sim 1.0 重量部を含み、粘着剤層の厚みを 5 \sim 50 μm とすることにより、ウェハを破損することなく剥離することが可能な適度な粘着力と、剥離後のウェハに糊残りしない非汚染性も同時に達成されるものである。

【0021】

なお、本発明における基材フィルムの 25°C における貯蔵弾性率 (E')、及び、アクリル酸アルキルエステル系共重合体 (A) 及び (B) の動的粘弾性の $\tan \delta$ が最大となる温度 (T_a) 及び (T_b) は、後述する実施例に記載した方法に従って測定した値を意味する。

【0022】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。半導体ウェハ表面保護用粘着フィルム及び該粘着フィルムを用いる半導体ウェハの保護方法である。

まず、本発明に係わる半導体ウェハ保護用粘着フィルムについて説明する。本発明の半導体ウェハ表面保護用粘着フィルムは、基材フィルムを作成した後、その片表面上に粘着剤層を形成することにより製造される。通常、粘着剤層の表面には、汚染防止の観点から、製造された直後から使用されるまでの間、セパレータと称される剥離フィルムが貼着される。粘着フィルムが、剥離フィルムを剥離した後に露出する粘着剤層の表面を介して、半導体ウェハの表面に貼着されることを考慮すれば、粘着剤層による半導体ウェハ表面の汚染防止を図るためには、剥離フィルムの片面に、粘着剤塗布液を塗布、乾燥して粘着剤層を形成した後、得られた粘着剤層を基材フィルムの片面に転写する方法が好ましい。

【0023】

本発明に係わる半導体ウェハ表面保護用粘着フィルムの基材フィルムには、25℃における貯蔵弾性率（ E' ）が $1 \times 10^8 \sim 1 \times 10^{10}$ Pa、厚みが10～120 μm のものが好ましく用いられる。基材フィルムの25℃における貯蔵弾性率（ E' ）と厚みを上記範囲に設定することにより、粘着フィルムと半導体ウェハ表面との界面に浸入しようとする研削水が、粘着フィルムを剥離させようとする方向に加える負荷に対して、粘着フィルムが耐えるのに十分な強度を有すると同時に、粘着フィルムを半導体ウェハに貼着したり、裏面研削後に剥離する際に、作業性に支障がない程度の柔軟性が兼備される。

【0024】

基材フィルムの25℃における貯蔵弾性率（ E' ）が高すぎると、粘着フィルムとしての取扱が困難になり、半導体ウェハ表面に粘着フィルムを貼着したり、ウェハ表面から剥離したりする際の作業性が低下することがある。また、貯蔵弾性率（ E' ）が低くなると、粘着フィルムの強度が不足し、一旦研削水がウェハ表面の凹部を通じて浸入を開始すると、粘着フィルムのウェハ表面からの剥離が急速に進行してウェハ表面を汚染したり、ウェハを破損したりすることがある。

【0025】

基材フィルムの厚みが厚くなると、例えば、ウェハに貼り付けられた粘着フィルムをウェハの外周に沿ってカッター刃などで切断することが困難になるなど、ウェハ表面に粘着フィルムを貼着する際の作業性に影響を及ぼす。基材フィルムの厚みが厚すぎると、剛性が増して剥離する際の剥離性が低下する。そのため、剥離不良が発生し易くなる。逆に、基材フィルムの厚みが薄すぎると、前記貯蔵弾性率（ E' ）が低い場合と同様に、粘着フィルムの強度が不足して、研削水の浸入を防止し難くなるのみならず、ウェハの裏面研削の際にウェハに加わる応力を粘着フィルムが十分に吸収できず、ウェハのクラックや破損を招くことがある。

【0026】

基材フィルムとしては、合成樹脂を成型加工してフィルム状にしたものの中から、前記範囲の貯蔵弾性率（ E' ）と厚みを有するものを適宜選択して用いることができる。例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナ

フタレート (PEN)、ポリブチレンテレフタレート (PBT) 等のポリエステル類、ポリイミド、ポリエーテルスルホン (PES)、ポリエーテルエーテルケトン (PEEK)、ポリプロピレン、高密度ポリエチレンなどのポリオレフィン類、ポリアミド、ポリスチレンなど、及びこれらの混合樹脂から成型加工された合成樹脂フィルムを挙げることができる。これらの内、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリエチレンナフタレート (PEN) 等が好ましい。

【0027】

合成樹脂をフィルム状に成型加工する方法としては、カレンダー法、Tダイ押出法、インフレーション法、キャスト法等、公知の技術により製造されるものの中から、生産性や得られるフィルムの厚み精度等を考慮して適宜選択することができる。基材フィルムの粘着剤層が設けられる側の面には、基材フィルムと粘着剤層との接着力を向上させるため、予め、コロナ放電処理又は化学処理を施すことが好ましい。又、同様の目的で、基材フィルムと粘着剤層との間に下塗剤層を形成してもよい。

【0028】

本発明に用いられる基材フィルムには、半導体ウェハの裏面を研削する際のウェハ表面の保護性能を向上することを目的として、25℃における貯蔵弾性率 (E') が上記範囲にある基材フィルムの粘着剤層が設けられる側の面と反対側の面に、比較的柔軟な合成樹脂をフィルム状に成型したものを積層してもよい。このような比較的柔軟な合成樹脂の例としては、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アルキルアクリレート共重合体 (アルキル基の炭素数が1~4のもの)、低密度ポリエチレン、エチレン- α -オレフィン共重合体 (α -オレフィンの炭素数3~8) 等を挙げることができる。これらの内、エチレン-酢酸ビニル共重合体が好ましい。更に好ましくは、酢酸ビニル単位の含有量が5~50重量%程度のエチレン-酢酸ビニル共重合体である。また、これらの比較的柔軟な合成樹脂フィルム層の厚みは、10~200 μm であることが好ましい。

【0029】

基材フィルムの粘着剤層が設けられる側とは反対側の面に、比較的柔軟な合成樹脂をフィルム状に成型したものを積層する際の代表的な方法としては、柔軟な

合成樹脂をTダイ押出機で押出成型しながら、予め用意しておいた、粘着剤を形成する側の基材フィルムの粘着剤層が設けられる側とは反対側の面とラミネートする方法が挙げられる。25℃における貯蔵弾性率(E')が上記範囲にある基材フィルムと比較的柔軟な合成樹脂フィルム層との接着力を高めるために、両層の間に接着層を設けてもよい。

【0030】

剥離フィルムとしては、ポリプロピレンフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム（以下、PETフィルムという）等の合成樹脂フィルムが挙げられる。必要に応じてその表面にシリコーン処理等の離型処理が施されたものが好ましい。剥離フィルムの厚みは、通常、10～1000 μm 程度である。

【0031】

本発明に係わる半導体ウェハ表面保護用粘着フィルムの粘着剤層は、その基本成分として、動的粘弾性の $\tan \delta$ が最大となる温度が各々異なる特定の範囲に存在し、架橋剤と反応し得る官能基を有する二種のアクリル酸アルキルエステル系共重合体(A)及び(B)、凝集力や粘着力を制御するための、1分子中に2個以上の架橋反応性官能基を有する架橋剤(C)を含む粘着剤で形成する。

【0032】

これらの中で、まず、架橋剤と反応し得る官能基を有する二種のアクリル酸アルキルエステル系共重合体(A)及び(B)について説明する。これら二種のアクリル酸アルキルエステル系共重合体のうち、動的粘弾性の $\tan \delta$ が最大となる温度(T_a)が $-50 \sim 5^\circ\text{C}$ 、好ましくは $-45 \sim 0^\circ\text{C}$ と比較的低い範囲に存在するアクリル酸アルキルエステル系共重合体(A)は、粘着剤層に対して適度な柔軟性を与え、粘着フィルムを半導体ウェハ表面に貼り付ける際に、粘着フィルムの粘着剤層を、ウェハ表面に存在する凹部に対してよく密着させる効果を発揮する。一方、動的粘弾性の $\tan \delta$ が最大となる温度(T_b)が 5°C を超える温度 $\sim 50^\circ\text{C}$ と比較的高い範囲にあるアクリル酸アルキルエステル系共重合体(B)は、研削水が粘着フィルムを剥離させようとする負荷に対して耐えうるだけの適度な強靱さを粘着剤層に与え、粘着剤層とウェハ表面との剥離を進行させず、水浸入を防止するのである。

【 0 0 3 3 】

これら (A) 及び (B) の特徴を考慮し、粘着剤層をウェハ表面の凹部に対してよく密着させるのみならず、例え凹部を通じて研削水が浸入を開始した場合でも、粘着剤層とウェハ表面との剥離を進行させないという本願発明の目的を達成するためには、(B) は、(A) 1 0 0 重量部に対して 1 0 ~ 1 0 0 重量部含有されていることが好ましい。(B) の含有量が多くなると、粘着剤層のウェハ表面に対する密着性が低下し、研削水がウェハ表面の凹部に浸入し易くなり、ウェハの汚染、破損を招くことがある。(B) の含有量が少ない場合には、粘着剤層の強靱さが不足し、研削水が粘着剤層に及ぼす粘着フィルムを剥離させようとする負荷に対して、粘着剤層が耐え切れず、粘着剤層とウェハ表面との剥離が進行して、やはりウェハの汚染、破損を引き起こすことがある。

【 0 0 3 4 】

これらのアクリル酸アルキルエステル系共重合体は、アクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸アルキルエステル、及びこれらの混合物を主モノマーとして含むものが好ましい。アクリル酸アルキルエステル及びメタクリル酸アルキルエステルとしては、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸 n - ブチル、メタクリル酸 n - ブチル、アクリル酸 - 2 - エチルヘキシル、メタクリル酸 - 2 - エチルヘキシル、アクリル酸オクチル等が挙げられる。これらは単独で使用しても、2 種以上を混合して使用してもよい。主モノマーの使用量は、アクリル酸アルキルエステル系共重合体の原料となる全モノマーの総量中に、6 0 ~ 9 9 重量% の範囲で含まれていることが好ましい。かかる組成のモノマー混合物を用いることにより、ほぼ同組成のアクリル酸アルキルエステル単位、メタクリル酸アルキルエステル単位、又はこれらの混合単位を含むアクリル酸アルキルエステル系共重合体を得られる。

【 0 0 3 5 】

これらのアクリル酸アルキルエステル系共重合体は、架橋剤と反応し得る官能基を有している必要がある。架橋剤と反応し得る官能基としては、水酸基、カルボキシル基、エポキシ基、アミノ基等が挙げられる。共重合体中にこれらの架橋剤と反応し得る官能基を導入する方法としては、アクリル酸アルキルエステル系

共重合体を重合する際にこれらの官能基を有するモノマーを共重合させる方法が一般に用いられる。

【 0 0 3 6 】

例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、メサコン酸、シトラコン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸モノアルキルエステル、メサコン酸モノアルキルエステル、シトラコン酸モノアルキルエステル、フマル酸モノアルキルエステル、マレイン酸モノアルキルエステル、アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル、アクリルアミド、メタクリルアミド、 ϵ -ブチルアミノエチルアクリレート、 ϵ -ブチルアミノエチルメタクリレート等が挙げられる。

【 0 0 3 7 】

これらのモノマーのうちの1種を上記主モノマーと共重合させてもよいし、又2種以上を共重合させてもよい。上記の架橋剤と反応し得る官能基を有するモノマーの使用量（共重合量）は、アクリル酸アルキルエステル系共重合体の原料となる全モノマーの総量中に1～40重量%の範囲内で含まれていることが好ましい。かかる組成のモノマー混合物を用いることにより、ほぼ同組成のモノマー単位を含むポリマーが得られる。

【 0 0 3 8 】

本発明においては、上記アクリル酸アルキルエステル系共重合体を構成する主モノマー及び架橋剤と反応し得る官能基を有するモノマーの他に、界面活性剤としての性質を有する特定のモノマー（以下、重合性界面活性剤と称する）を共重合してもよい。重合性界面活性剤は、主モノマー及びモノマーと共重合する性質を有すると共に乳化重合する場合には乳化剤としての作用を有する。重合性界面活性剤を用いて乳化重合した粘着剤ポリマーを用いた場合には、通常、界面活性剤によるウェハ表面に対する汚染が生じない。また、粘着剤層に起因する僅かな汚染が生じた場合においても、ウェハ表面を水洗することにより容易に除去することが可能となる。

【 0 0 3 9 】

このような重合性界面活性剤の例としては、例えば、ポリオキシエチレンノニ

ルフェニルエーテルのベンゼン環に重合性の1-プロペニル基を導入したもの〔第一工業製薬（株）製；商品名：アクアロンRN-10、同RN-20、同RN-30、同RN-50等〕、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルの硫酸エステルアンモニウム塩のベンゼン環に重合性の1-プロペニル基を導入したもの〔第一工業製薬（株）製；商品名：アクアロンHS-10、同HS-20等〕、及び分子内に重合性二重結合を持つ、スルホコハク酸ジエステル系のもの〔花王（株）製；商品名：ラテムルS-120A、同S-180A等〕等が挙げられる。

【0040】

さらに必要に応じて、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、イソシアネートエチルアクリレート、イソシアネートエチルメタクリレート、2-（1-アジリジニル）エチルアクリレート、2-（1-アジリジニル）エチルメタクリレート等の自己架橋性の官能基を持ったモノマー、酢酸ビニル、アクリロニトリル、スチレン等の重合性二重結合を持ったモノマー、ジビニルベンゼン、アクリル酸ビニル、メタクリル酸ビニル、アクリル酸アリル、メタクリル酸アリル、その他、代表的市販品としては、例えば、両末端がジアクリレートまたはジメタクリレートで主鎖の構造がプロピレングリコール型〔日本油脂（株）製、商品名；PDP-200、同PDP-400、同ADP-200、同ADP-400〕、テトラメチレングリコール型〔日本油脂（株）製、商品名；ADT-250、同ADT-850〕及びこれらの混合型〔日本油脂（株）製、商品名；ADET-1800、同ADPT-4000〕等が挙げられる多官能性のモノマー等を共重合してもよい。このような自己架橋性を持ったモノマー、重合性二重結合を持ったモノマー、多官能性のモノマーを共重合する場合には、その使用量は、全モノマー中に0.1～30重量%含むことが好ましい。更に好ましくは0.1～5重量%である。

【0041】

アクリル酸アルキルエステル系共重合体を重合する際の重合反応機構としては、ラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合等が挙げられる。粘着剤の製造コスト、モノマーの官能基の影響及び半導体ウェハ表面へのイオンの影響、等を考

慮すれば、ラジカル重合によって重合することが好ましい。ラジカル重合反応によって重合する際、ラジカル重合開始剤として、ベンゾイルパーオキサイド、アセチルパーオキサイド、イソブチリルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、ジーターシャルーブチルパーオキサイド、ジーターシャルーアミルパーオキサイド等の有機過酸化物、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム等の無機過酸化物、2, 2' - アゾビスイソブチロニトリル、2, 2' - アゾビス - 2 - メチルブチロニトリル、4, 4' - アゾビス - 4 - シアノバレリックアシッド等のアゾ化合物、等が挙げられる。

【 0 0 4 2 】

また、アクリル酸アルキルエステル系共重合体をラジカル重合反応によって重合する場合に、粘着剤ポリマーの分子量を調整する等の目的で、必要に応じて連鎖移動剤を添加してよい。連鎖移動剤としては、慣用の連鎖移動剤、例えば、ターシャルードデシルメルカプタン、ノルマルードデシルメルカプタン等のメルカプタン類等が例示できる。連鎖移動剤の使用量は、モノマーの総量 1 0 0 重量部に対して、0. 0 0 1 ~ 0. 5 重量部程度である。

【 0 0 4 3 】

アクリル酸アルキルエステル系共重合体の重合法としては、乳化重合法、懸濁重合法、溶液重合法等の公知の重合法の中から適宜選択して用いることができる。特に、粘着剤層のウェハ表面に対する汚染防止を考慮すれば、高分子量の共重合体を得られる乳化重合法を採用することが好ましい。

【 0 0 4 4 】

アクリル酸アルキルエステル系共重合体を乳化重合法により重合する場合には、前述のラジカル重合開始剤の中で、水溶性の過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム等の無機過酸化物、同じく水溶性の 4, 4' - アゾビス - 4 - シアノバレリックアシッド等の分子内にカルボキシル基を持ったアゾ化合物が好ましい。半導体ウェハ表面へのイオンの影響を考慮すれば、過硫酸アンモニウム、4, 4' - アゾビス - 4 - シアノバレリックアシッド等の分子内にカルボキシル基を持ったアゾ化合物がさらに好ましい。4, 4' - アゾビス - 4 - シアノバレリックアシッド等の分子内にカルボキシル基を持ったアゾ化合物が特に

好ましい。

【0045】

上記2種のアクリル酸アルキルエステル系共重合体（A）及び（B）は共に、以上のようにして重合することができるが、引き続き、これらの共重合体の動的粘弾性の $\tan \delta$ （以下、単に $\tan \delta$ という）が最高となる温度（ T_a ）及び（ T_b ）の制御方法について説明する。 $\tan \delta$ が最高となる温度（ T_a ）及び（ T_b ）は、（イ）アクリル酸アルキルエステル系共重合体を構成する主モノマーの種類及び使用量、（ロ）架橋剤と反応し得る官能基を有するコモノマーの種類及び使用量によって左右される。

【0046】

まず、（イ）アクリル酸アルキルエステル系共重合体を構成する主モノマーの種類及び使用量については、主モノマーとしてアクリル酸アルキルエステルを用いる場合には、主モノマーとして、アルキル基の炭素数が3～8であれば、アルキル基の炭素数が多くなればなるほど、 $\tan \delta$ が最高となる温度が低くなる傾向があり、アルキル基の炭素数が9以上であれば、アルキル基の炭素数が多くなればなるほど、 $\tan \delta$ が最高となる温度が高くなる傾向がある。また、主モノマーとしてメタクリル酸エステル類を用いると、 $\tan \delta$ が最高となる温度が高くなる傾向がある。いずれの場合においても、これらの主モノマーの使用量が多くなればなるほど、 $\tan \delta$ が最高となる温度に対して、より大きな影響を及ぼす。

【0047】

従って、通常、 $\tan \delta$ が最高となる温度（ T_a ）が $-50 \sim 5^\circ\text{C}$ と比較的低い範囲にあるアクリル酸アルキルエステル系共重合体（A）を得るためには、アクリル酸 n -ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸オクチルのような、アルキル基の炭素数が4～8のアクリル酸アルキルエステルを多く用いることが好ましい。また、 $\tan \delta$ が最高となる温度（ T_b ）が 5°C を超える温度 $\sim 50^\circ\text{C}$ と、比較的高い範囲にあるアクリル酸アルキルエステル系共重合体（B）を得るためには、主としてアクリル酸メチル、アクリル酸エチルのような、アルキル基の炭素数が2～3のアクリル酸アルキルエステルや、メタクリル酸ア

ルキルエステル類を多く用いることが好ましい。

【0048】

(ロ) 架橋剤と反応し得る官能基を有するモノマーの種類及び使用量（共重合量）については、通常、モノマーとして用いられるものの中では、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸のようなカルボキシル基を有するもの、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミドのようなアミド基を有するもの、及び、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチルのようなメタクリル酸エステル類を用いる場合には、一般に $\tan \delta$ が最高となる温度を高温側へシフトさせる傾向があり、使用量（共重合量）が多いほどその傾向が大きくなる。

【0049】

従って、通常、 $\tan \delta$ が最高となる温度（ T_a ）が $-50 \sim 5^\circ\text{C}$ と比較的低い範囲にあるアクリル酸アルキルエステル系共重合体（A）を得るためには、 $\tan \delta$ が最高となる温度を高温側へシフトさせる傾向があるモノマーの添加量を上記範囲内において比較的少なくすることが好ましい。また、 $\tan \delta$ が最高となる温度（ T_b ）が 5°C を超える温度 $\sim 50^\circ\text{C}$ と、比較的高い範囲にあるアクリル酸アルキルエステル系共重合体（B）を得るためには、モノマーの添加量を上記範囲内において比較的多くすることが好ましい。

【0050】

本発明に用いる1分子中に2個以上の架橋反応性官能基を有する架橋剤（C）としては、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、レソルシンジグリシジルエーテル等のエポキシ系架橋剤、トリメチロールプロパン-トリ- β -アジリジニルプロピオネート、テトラメチロールメタン-トリ- β -アジリジニルプロピオネート、N, N'-ジフェニルメタン-4, 4'-ビス（1-アジリジンカルボキシアミド）、N, N'-ヘキサメチレン-1, 6-ビス（1-アジリジンカルボキシアミド）、N, N'-トルエン-2, 4-ビス（1-アジリジンカルボキシアミド）、トリ

メチロールプロパン-トリ-β-(2-メチルアジリジン)プロピオネート等のアジリジン系架橋剤、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチロールプロパンのトルエンジイソシアネート3付加物、ポリイソシアネート等のイソシアネート系架橋剤等が挙げられる。これらの架橋剤は単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0051】

また、粘着剤が、水溶液、水を媒体とするエマルション等の水系粘着剤である場合には、イソシアネート系架橋剤は水との副反応による失活速度が速いため、粘着剤ポリマーとの架橋反応が十分に進行しない場合がある。従って、この場合には上記の架橋剤の中でアジリジン系もしくはエポキシ系の架橋剤を用いることが好ましい。

【0052】

本発明における1分子中に2個以上の架橋反応性官能基を有する架橋剤(C)の含有量は、前記した2種のアクリル酸アルキルエステル系共重合体(A)と(B)の和100重量部に対し、0.1~10重量部である。架橋剤の含有量が少ないと、粘着剤層の凝集力が不十分となり、ウェハ表面に汚染を生じることがある。多過ぎると、粘着剤層とウェハ表面との密着力が弱くなり、ウェハ表面の凹部に対する粘着剤層の密着性が不足し、ウェハの裏面研削加工中に水や研削屑が浸入し、ウェハを破損したり、研削屑によるウェハ表面の汚染が生じることがある。

【0053】

本発明における粘着剤層を構成する粘着剤には、前記の2種のアクリル酸アルキルエステル系共重合体(A)及び(B)、1分子中に2個以上の架橋反応性官能基を有する架橋剤(C)の他に、粘着特性を調整するために、ロジン系、テルペン樹脂系等のタッキファイヤー、各種界面活性剤等を適宜含有してもよい。又、粘着剤ポリマーがエマルション液である場合は、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等の増膜助剤を本発明の目的に影響しない程度に適宜含有してよい。

【0054】

本発明の半導体ウェハ表面保護用粘着フィルムの粘着剤層の厚みは、ウェハ表面の凹部に対する密着性、粘着力等に影響を及ぼす。粘着剤層の厚みが薄くなると、ウェハ表面の凹部に対する密着性が不足し、研削水が凹部を通じて浸入し、ウェハ表面を汚染することがある。厚みが厚くなると、ウェハ表面の凹部に対する密着性が向上する反面、粘着力が高くなり、剥離の際の作業性を低下させることがある。かかる観点から、粘着剤層の厚みは $5 \sim 50 \mu\text{m}$ であることが好ましい。さらに好ましくは $10 \sim 40 \mu\text{m}$ である。

【 0 0 5 5 】

本発明において、 25°C における貯蔵弾性率が上記範囲にある基材フィルムの片表面に粘着剤層を形成する際には、上記粘着剤を溶液又はエマルジョン液（以下、これらを総称して粘着剤塗布液と称する）として、ロールコーター、コンマコーター、ダイコーター、メイヤーバーコーター、リバー스로ールコーター、グラビアコーター等の公知の方法に従って順次塗布、乾燥して粘着剤層を形成する方法を用いることができる。この際、塗布した粘着剤層を環境に起因する汚染等から保護するために、塗布した粘着剤層の表面に剥離フィルムを貼着することが好ましい。あるいは、剥離フィルムの片表面に、上記した公知の方法に従って粘着剤塗布液を塗布、乾燥して粘着剤層を形成した後、ドライラミネート法等の慣用の方法を用いて粘着剤層を 25°C における貯蔵弾性率が上記範囲にある基材フィルムに転写させる方法（以下、転写法という）をとってもよい。

【 0 0 5 6 】

粘着剤塗布液を乾燥する際の乾燥条件には特に制限はないが、一般的には、 $80 \sim 300^{\circ}\text{C}$ の温度範囲において、 $10 \text{ 秒} \sim 10 \text{ 分間}$ 乾燥することが好ましい。さらに好ましくは、 $80 \sim 200^{\circ}\text{C}$ の温度範囲において $15 \text{ 秒} \sim 8 \text{ 分間}$ 乾燥する。本発明においては、架橋剤と、アクリル酸アルキルエステル系共重合体との間の架橋反応を十分に促進させるために、粘着剤塗布液の乾燥が終了した後に、半導体ウェハ表面保護用粘着フィルムを $40 \sim 80^{\circ}\text{C}$ において $5 \sim 300 \text{ 時間程度}$ 加熱してもよい。

【 0 0 5 7 】

本発明に係わる半導体ウェハ表面保護用粘着フィルムの粘着力は、ウェハ裏面

の研削加工時等におけるウェハの保護性（研削水、研削屑等の浸入防止）、及びウェハから剥離する際の剥離作業性を考慮すれば、J I S Z 0 2 3 7 に規定される方法に準拠して、被着体として S U S 3 0 4 - B A 板を用い、剥離速度 300 mm/min 、剥離角度 180 度の条件下で測定した粘着力が、 $1\sim15\text{ N}/25\text{ mm}$ の範囲にあることが好ましい。粘着力が低いと、ウェハ裏面の研削加工中に研削水等が浸入してウェハを破損したり、ウェハ表面に研削屑等に起因する汚染を生じたりすることがある。粘着力が高くなると、ウェハから剥離する際の剥離作業性が悪化し、時には剥離の際にウェハを破損することがある。より好ましくは $1.5\sim12\text{ N}/25\text{ mm}$ である。

【 0 0 5 8 】

次に、本発明における半層体ウェハの保護方法について説明する。本発明の半導体ウェハの保護方法は、半導体ウェハの裏面に対して研削加工を行う際の半導体ウェハの保護方法であって、その際に上記の半導体ウェハ保護用粘着フィルムを用い、それを半導体ウェハの表面に貼着して保護することに特徴がある。

【 0 0 5 9 】

その詳細は、まず、半導体ウェハ表面保護用粘着フィルム（以下、粘着フィルムという）の粘着剤層から剥離フィルムを剥離して粘着剤層の表面を露出させ、粘着フィルムをその粘着剤層を介して半導体ウェハの表面に貼着する。次いで、研削機のチャックテーブル等に粘着フィルムの基材フィルム層を介して半導体ウェハを固定し、半導体ウェハの裏面を研削する。研削が終了した後、粘着フィルムは剥離される。ウェハ裏面の研削が完了した後、粘着フィルムを剥離する前にウェハ裏面に対して、ケミカルエッチング、ポリッシング等の薬液処理を施すこともある。また、必要に応じて、粘着フィルムを剥離した後に、半導体ウェハ表面に対して、水洗、プラズマ洗浄等の洗浄処理が施される。

【 0 0 6 0 】

この様な一連の工程における半導体ウェハ裏面の研削加工、薬液処理等の操作において、半導体ウェハは、裏面研削前の厚みが、通常、 $500\sim1000\text{ }\mu\text{ m}$ であるのに対して、半導体チップの種類等に応じ、通常、 $200\sim600\text{ }\mu\text{ m}$ 程度まで、時には、 $50\text{ }\mu\text{ m}$ 程度まで研削される。ウェハの厚みが $200\text{ }\mu\text{ m}$ 以下

になるまで薄くする場合には、機械的研削によりウェハの裏面に生じる破砕層を除去してウェハの強度を向上させるために、裏面を薬液処理する工程が裏面研削工程に引き続いて実施される場合もある。研削する前の半導体ウェハの厚みは、半導体ウェハの口径、種類等により適宜決められ、研削後の厚みは、得られるチップのサイズ、回路の種類、等により適宜決められる。

【 0 0 6 1 】

粘着フィルムを半導体ウェハに貼着する操作は、人手により行われる場合もあるが、一般には、ロール状に巻かれた粘着フィルムを取り付けた自動貼り機と称される装置を用いて行われる。この様な自動貼り機として、例えば、タカトリ（株）製、形式：ATM-1000B、同ATM-1100、帝国精機（株）製、形式：STLシリーズ、日東精機（株）製、形式：DR-8500II等が挙げられる。

【 0 0 6 2 】

通常、半導体ウェハ表面に粘着フィルムを貼着する際の温度は、25℃前後の室温において実施される。しかし、ウェハを昇温する機能が備わっている自動貼り機を用いて、半導体ウェハ表面に粘着フィルムを貼着する場合には、粘着フィルムを貼着する前にウェハを所定の温度（通常、40～90℃程度）まで昇温する方法が用いられる。

【 0 0 6 3 】

半導体ウェハ裏面の研削加工の方式には特に制限はなく、スルーフィード方式、インフィード方式等の公知の研削方式が採用される。研削の際には、半導体ウェハと砥石に水をかけて冷却しながら行うことが好ましい。ウェハ裏面を研削加工する研削機としては、例えば、（株）ディスコ製、形式：DFG-860、（株）岡本工作機械製作所製、形式：SVG-502MKII8、（株）東京精密製、形式：ポリッシュグラインダPG200等が挙げられる。

【 0 0 6 4 】

半導体ウェハ裏面の研削加工、薬液処理等が終了した後、粘着フィルムはウェハ表面から剥離される。粘着フィルムをウェハ表面から剥離する操作は、人手により行われる場合もあるが、一般には、自動剥がし機と称される装置を用いて行

われる。この様な、自動剥がし機としては、タカトリ（株）製、形式：ATRM-2000B、同ATRM-2100、帝国精機（株）製、形式：STPシリーズ、日東精機（株）製、形式：HR-8500II等がある。また、前記の自動剥がし機により半導体ウェハ表面から半導体ウェハ表面保護用粘着フィルムを剥離する際に用いられる剥がしテープと呼ばれる粘着テープとしては、例えば、住友スリーエム（株）製、ハイランド印フィラメントテープNo. 897等を用いることができる。

【0065】

半導体ウェハ表面保護用粘着フィルムを半導体ウェハ表面から剥離する際の温度は、通常、25℃前後の室温において行われるが、前記した自動剥がし機にウェハを昇温する機能が備わっている場合には、ウェハを所定の温度（通常、40～90℃程度）まで昇温した状態で粘着フィルムを剥離してもよい。

【0066】

粘着フィルムを剥離した後のウェハ表面は、必要に応じて洗浄される。洗浄方法としては、水洗浄、溶剤洗浄等の湿式洗浄、プラズマ洗浄等の乾式洗浄等が挙げられる。湿式洗浄の場合、超音波洗浄を併用してもよい。これらの洗浄方法は、ウェハ表面の汚染状況により適宜選択される。

【0067】

本発明に係わる半導体ウェハの保護方法が適用できる半導体ウェハとして、シリコンウェハに限らず、ゲルマニウム、ガリウム-ヒ素、ガリウム-リン、ガリウム-ヒ素-アルミニウムなどのウェハが挙げられる。

【0068】

【実施例】

以下、実施例を示して本発明についてさらに詳細に説明する。以下に示す全ての実施例及び比較例において、米国連邦規格209bに規定されるクラス1, 000以下のクリーン度に維持された環境において、粘着剤塗布液の調製、塗布、及び半導体シリコンウェハの裏面研削を実施した。本発明はこれら実施例に限定されるものではない。尚、実施例に示した各種特性値の測定方法、実用評価の方法は、下記に示す方法にて行った。

【 0 0 6 9 】

1. 粘着力測定 ($N/25\text{ mm}$)

下記に規定した条件以外は、全て J I S Z 0 2 3 7 - 1 9 9 1 に規定される方法に準じて測定する。23℃の雰囲気下において、実施例または比較例で得られた粘着フィルムをその粘着剤層を介して、5 cm×20 cmの SUS 3 0 4 - B A 板 (J I S G 4 3 0 5 - 1 9 9 1 規定) の表面に貼着し、60分間放置する。放置後、試料の一端を挟持し、剥離角度180度、剥離速度300 mm/min. で SUS 3 0 4 - B A 板の表面から試料を剥離し、剥離する際の応力を測定し、 $N/25\text{ mm}$ に換算する。

【 0 0 7 0 】

2. 基材フィルムの貯蔵弾性率 (E') ($P a$)

半導体ウェハ表面保護用粘着フィルムに用いる基材フィルムを、機械方向30 mm、機械方向と直交する方向10 mmの短冊状にカットし、動的粘弾性測定装置 {レオメトリックス社製、形式; R S A - I I、フィルム引っ張り試験用アタッチメントを使用} を用いて、測定周波数1 Hzにて、10~100℃の温度範囲でフィルムの機械方向について貯蔵弾性率 (E') を測定する。具体的には、試料を上記アタッチメントを介して動的粘弾性測定装置にセットし、10℃から100℃まで3℃/分の昇温速度で昇温しながら貯蔵弾性率を測定する。測定終了後、得られた10~100℃における貯蔵弾性率-温度曲線の中から、25℃における貯蔵弾性率 (E') の値 ($P a$) を、本発明における基材フィルムの貯蔵弾性率 (E') として採用する。

【 0 0 7 1 】

3. アクリル酸アルキルエステル系共重合体の動的粘弾性の $\tan \delta$ が最大となる温度 (℃)

実施例、及び比較例における各粘着剤層を作製するときの塗工条件 (乾燥温度、乾燥時間等) と同条件において、片表面にシリコーン処理が施された P E T フィルム [帝人デュポンフィルム (株) 製、商品名: ピューレックス] の離型処理面側に調製例に示した各々のアクリル酸アルキルエステル系共重合体のエマルジョン液を、塗布、乾燥し、乾燥後の厚みが30 $\mu\text{ m}$ のアクリル酸アルキルエステル

系共重合体層を形成する。得られたアクリル酸アルキルエステル系共重合体層同士を順次重ね合わせ、厚み約1 mm程度のアクリル酸アルキルエステル系共重合体のフィルム状サンプルを得る。このフィルム状サンプルから、直径約8 mm、厚み約1 mm程度の円盤型形状の粘着剤層を形成して試料とする。得られた試料を、動的粘弾性測定装置〔レオメトリックス社製、形式；RMS-800、直径8 mmの平行プレート（平行円盤）型アタッチメントを使用〕を用いて、周波数1 rad/sec.において、 $-70\sim 70^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で貯蔵弾性率を測定する。具体的には、サンプルを 25°C にて、上記平行プレート型アタッチメントを介して動的粘弾性測定装置にセットし、 25°C から -50°C までの温度領域では $3^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の降温速度で降温しながら、 25°C から 70°C までの温度範囲では $3^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で昇温しながら、動的粘弾性の $\tan\delta$ を測定する。測定終了後、得られた $-70^{\circ}\text{C}\sim 70^{\circ}\text{C}$ における $\tan\delta$ -温度曲線から、 $\tan\delta$ が最大となる温度を読み取る。

【0072】

4. 実用評価

＜評価用半導体ウェハ＞

表面に半導体集積回路が形成された半導体シリコンウェハ〔直径：200 mm，厚み：725 μm 、溝状に窪んだダイシングストリート（溝の幅：40 μm ，溝の深さ：50 μm ）が縦横それぞれ10 mm間隔で格子状に設けられ、ウェハの外周部まで到達している〕を用いる。

【0073】

＜評価方法＞

上記半導体シリコンウェハの表面に、実施例又は比較例で得られた半導体ウェハ表面保護用粘着フィルムをその粘着剤層を介して貼着し、研削装置〔（株）ディスコ製、形式；DFG860〕を用いて、水をかけて冷却しながら上記シリコンウェハの裏面を研削加工して、研削後のウェハの厚みを150 μm とする。各粘着フィルム毎に、10枚の半導体シリコンウェハについて研削加工を行う。研削加工が終了した後、各半導体シリコンウェハについて、研削加工後のウェハ裏面を観察し、割れやクラックの有無を観察する。

【0074】

次いで、割れやクラックが発生しなかったシリコンウェハの表面から、表面保護テープ剥がし機（日東精機（株）製、形式：HR-8500II；使用剥がしテープ：ハイランド印フィラメントテープNo. 897〔住友スリーエム（株）製〕、チャックテーブル温度：50℃）を用いて該粘着フィルムを剥離する。粘着フィルムを剥離した後のシリコンウェハの表面を、光学顕微鏡（（株）ニコン製：OPTIPHOT2）を用いて50～1000倍の範囲に拡大して、シリコンウェハ表面の全てのチップに対して、研削水の浸入による汚染、及び、糊残りによる汚染の有無を観察する。視認される汚染が1点以上発見された場合には、そのチップを“汚染チップ”として計数し、研削水の浸入による汚染、糊残りによる汚染各々について、下記数式に従って汚染発生率Crを算出する。

$$Cr = (C2 / C1) \times 100$$

ここで、Cr：汚染発生率（％）、C1：観察したチップ数、C2：汚染チップ数である。

【0075】

また、表面保護テープ剥がし機を用いて粘着フィルムを剥離する際に剥離性を観察する。判定基準は以下の通り。合格：上記剥がし機を用いる一連の自動剥離動作中に何ら問題がなく、良好に剥離できたものを合格とする。剥離不良：上記剥がし機を用いる一連の自動剥離動作中に粘着フィルムが剥離されずにウェハ表面上に残ったままの状態にある、粘着フィルムが破れた、ウェハがチャックテーブルから外れた、ウェハが破損した等の剥離トラブルが発生して作業性を悪化させた場合には、剥離不良と判定する。

【0076】

＜基材フィルムの調製＞

基材フィルムの調製例1

厚み50μmのポリエチレンテレフタレートフィルム（以下、PETという）〔帝人デュポンフィルム（株）製、商品名：テترون〕の片表面（粘着剤層を形成する側の表面）にコロナ放電処理を施した。このPETフィルムの貯蔵弾性率E'は 5.0×10^9 Paであった。

【0077】

基材フィルムの調製例 2

厚み $75\ \mu\text{m}$ のポリエチレンナフタレートフィルム（以下、PEN という）〔帝人デュポンフィルム（株）製、商品名：テオネックス〕の片表面（粘着剤層を形成する側の面）にコロナ放電処理を施した。このPEN フィルムの貯蔵弾性率 E' は $6.1 \times 10^9\ \text{Pa}$ であった。

【0078】

基材フィルムの調製例 3

ショアーD型硬度が35のエチレン-酢酸ビニル共重合体樹脂〔以下、EVA という、三井・デュポンポリケミカル（株）製、商品名：エバフレックスP-1905（EV460）、酢酸ビニル単位含有量：19重量％〕をT-ダイ押出機を用いて、厚み $70\ \mu\text{m}$ のフィルムとして押出成形しながら、予め用意しておいた厚み $50\ \mu\text{m}$ のPETフィルム〔帝人デュポンフィルム（株）製、商品名：テトロン〕のコロナ放電処理が施された面と圧着積層し、総厚み $120\ \mu\text{m}$ のEVA/PET積層フィルムを得た。次いで、得られた積層フィルムのPETフィルム側の表面（粘着剤層を形成する側の面）にコロナ放電処理を施した。なお、ここで用いたPETフィルムの貯蔵弾性率 E' は $5.0 \times 10^9\ \text{Pa}$ であった。

【0079】

基材フィルムの調製例 4

ショアーD型硬度が35のEVA樹脂〔三井・デュポンポリケミカル（株）製、銘柄：エバフレックスP-1905（EV460）、酢酸ビニル単位含有量：19重量％〕をT-ダイ押出機を用いて、厚み $100\ \mu\text{m}$ のフィルムとして押出成形しながら、予め用意しておいた厚み $15\ \mu\text{m}$ のPETフィルム〔帝人デュポンフィルム（株）製、商品名：テトロン〕のコロナ放電処理が施された面と圧着積層し、総厚み $115\ \mu\text{m}$ のEVA/PET積層フィルムを得た。次いで、得られた積層フィルムのPETフィルム側の表面（粘着剤層を形成する側の面）にコロナ放電処理を施した。なお、ここで用いたPETフィルムの貯蔵弾性率 E' は $5.0 \times 10^9\ \text{Pa}$ であった。

【0080】

基材フィルムの比較調製例 1

ショアーD型硬度が35のEVA樹脂（三井・デュポンポリケミカル（株）製、銘柄：エバフレックスP-1905（EV460）、酢酸ビニル単位含有量：19重量%）をT-ダイ押出機を用いて、厚み120 μ mのフィルムに形成した。この際、粘着剤層を形成する側の面にコロナ放電処理を施した。なお、このEVA樹脂フィルムの貯蔵弾性率 E' は 4.0×10^7 Paであった。

【0081】

基材フィルムの比較調製例 2

基材フィルムの調整例3において、得られた積層フィルムのEVA側の表面（粘着剤層を形成する側の面）にコロナ放電処理を施した以外は、基材フィルムの調製例3と同様にして、総厚み120 μ mのPET/EVA積層フィルムを得た。なお、このEVA樹脂フィルムの貯蔵弾性率 E' は 4.0×10^7 Paであった。

【0082】

基材フィルムの比較調製例 3

厚み128 μ mのPETフィルム[帝人デュポンフィルム（株）製、商品名：テترون]の片表面（粘着剤層を形成する側の表面）にコロナ放電処理を施した。このPETフィルムの貯蔵弾性率 E' は 5.0×10^9 Paであった。

【0083】

<アクリル酸アルキルエステル系共重合体の調製>

アクリル酸アルキルエステル系共重合体の調製例 1

重合反応機に脱イオン水135重量部、重合開始剤として過硫酸アンモニウムを0.5重量部、アクリル酸ブチル73.25重量部、メタクリル酸メチル11重量部、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル9重量部、メタクリル酸2重量部、アクリルアミド1重量部、自己架橋性（粒子内架橋性）のコモノマーとしてメタクリル酸グリシジル3重量部、界面活性剤としてポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル（エチレンオキサイド20モル）のベンゼン環に重合性の1-ブロペニル基を付加させた化合物〔第一工業製薬（株）製；商品名：アクアロンRN-20〕2重量部を添加し、攪拌下で70℃において9時間乳化重合を実施し

、得られた水エマルション液を 1 4 重量%アンモニア水で中和し、アクリル酸アルキルエステル系共重合樹脂を固形分 4 0 重量%含有するエマルション液（粘着剤主剤）を得た。このアクリル酸アルキルエステル系共重合樹脂の動的粘弾性の $\tan \delta$ が最大となる温度は -10°C であった。

【0084】

アクリル酸アルキルエステル系共重合体の調製例 2

重合反応機に脱イオン水 1 3 5 重量部、重合開始剤として 4, 4' - アゾビス - 4 - シアノバレリックアシッド〔大塚化学（株）製、商品名：ACVA〕を 0 . 5 重量部、アクリル酸ブチル 5 7 . 2 5 重量部、メタクリル酸メチル 3 0 重量部、メタクリル酸 - 2 - ヒドロキシエチル 9 重量部、メタクリル酸 2 重量部、アクリルアミド 1 重量部、水溶性モノマーとしてポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル（エチレンオキサイドの付加モル数の平均値；約 2 0）の硫酸エステルのアンモニウム塩のベンゼン環に重合性の 1 - プロペニル基を導入したもの〔第一工業製薬（株）製、商品名：アクラロン HS - 2 0〕 0 . 7 5 重量部を添加し、攪拌下で 70°C において 9 時間乳化重合を実施し、得られた水エマルション液を 1 4 重量%アンモニア水で中和し、アクリル酸アルキルエステル系共重合樹脂を固形分 4 0 重量%含有するエマルション液（粘着剤主剤）を得た。このアクリル酸アルキルエステル系共重合樹脂の動的粘弾性の $\tan \delta$ が最大となる温度は、 12°C であった。

【0085】

アクリル酸アルキルエステル系共重合体の調製例 3

重合反応機に脱イオン水 1 3 5 重量部、重合開始剤として過硫酸アンモニウムを 0 . 5 重量部、アクリル酸 2 - エチルヘキシル 9 1 重量部、メタクリル酸 - 2 - ヒドロキシエチル 3 重量部、メタクリル酸 2 重量部、アクリルアミド 1 重量部、ノルマルドデシルメルカプタン 0 . 1 重量部、自己架橋性（粒子内架橋性）のモノマーとしてメタクリル酸グリシジル 3 重量部、界面活性剤としてポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル（エチレンオキサイド 2 0 モル）のベンゼン環にアリル基を付加させた化合物ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル（エチレンオキサイド 2 0 モル）のベンゼン環に重合性の 1 - プロペニル基を付

加させた化合物〔第一工業製薬（株）製、商品名：アクアロンRN-20〕2重量部を添加し、攪拌下で70℃において9時間乳化重合を実施し、得られた水エマルション液を14重量%アンモニア水で中和し、アクリル酸アルキルエステル系共重合樹脂を固形分40重量%含有するエマルション液（粘着剤主剤）を得た。このアクリル酸アルキルエステル系共重合樹脂の動的粘弾性の $\tan \delta$ が最大となる温度は-39℃であった。

【0086】

アクリル酸アルキルエステル系共重合体の比較調製例1

重合反応機に脱イオン水135重量部、重合開始剤として過硫酸アンモニウムを0.5重量部、アクリル酸エチル42重量部、メタクリル酸メチル30重量部、アクリル酸ブチル16重量部、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル9重量部、メタクリル酸2重量部、アクリルアミド1重量部、界面活性剤としてポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル（エチレンオキサイド20モル）のベンゼン環に重合性の1-プロペニル基を付加させた化合物〔第一工業製薬（株）製、商品名：アクアロンRN-20〕2重量部を添加し、攪拌下で70℃において9時間乳化重合を実施し、得られた水エマルション液を14重量%アンモニア水で中和し、アクリル酸アルキルエステル系共重合樹脂を固形分40重量%含有するエマルション液（粘着剤主剤）を得た。このアクリル酸アルキルエステル系共重合樹脂の動的粘弾性の $\tan \delta$ が最大となる温度は58℃であった。

【0087】

実施例1

アクリル酸アルキルエステル系共重合体の調製例1で調製したエマルション液100重量部に、アクリル酸アルキルエステル系共重合体の調製例2で調製したエマルション液50重量部を加え、次いで、エポキシ系架橋剤〔ナガセ化成工業（株）製、商品名：デナコールEX-614〕1.2重量部、及びジエチレングリコールモノブチルエーテル5重量部を添加して、粘着剤塗布液を得た。厚み50 μm のポリプロピレンフィルム（剥離フィルム）の片表面に、ロールコーターを用いてこの粘着剤塗布液を塗布し、120℃で3分間乾燥して、厚み15 μm の粘着剤層を得た。これに、基材フィルムの調製例1で調製した基材フィルムの

コロナ放電処理が施された側の面を、ドライミネーターにより貼り合せて押圧して粘着剤層を転写させた。転写後、60℃において48時間加熱した後、室温まで冷却することにより、半導体ウェハ表面保護用粘着フィルムを得た。この粘着フィルムの粘着力は7.8N/25mmであった。得られた粘着フィルムを用いて、前記の方法に従って実用評価を行った。研削加工後のウェハ裏面に、割れやクラックは存在しなかった。粘着フィルム剥離後のウェハ表面には、研削水の浸入による汚染や、糊残りによる汚染は発見されなかった。結果を表1に示す。

【0088】

実施例2

基材フィルムとして基材フィルムの調製例2で調製したフィルムを用い、実施例1の粘着剤塗布液の調製において、アクリル酸アルキルエステル系共重合体の調製例2で調製したエマルション液の添加量を80重量部とし、架橋剤の添加量を0.36重量部とし、粘着剤層の厚みを20 μ mとした以外は全て、実施例1と同様にして半導体ウェハ保護用粘着フィルムを得た。この粘着フィルムの粘着力は10.1N/25mmであった。得られた粘着フィルムを用いて、前記の方法に従って実用評価を行った。研削加工後のウェハ裏面に、割れやクラックは存在しなかった。粘着フィルム剥離後のウェハ表面には、研削水の浸入による汚染や、糊残りによる汚染は発見されなかった。結果を表1に示す。

【0089】

実施例3

基材フィルムとして基材フィルムの調製例3で調製したフィルムを用い、実施例1の粘着剤塗布液の調製において、アクリル酸アルキルエステル系共重合体の調製例2で調製したエマルション液の添加量を20重量部とし、架橋剤の添加量を2.4重量部とし、粘着剤層の厚みを35 μ mとした以外は全て、実施例1と同様にして半導体ウェハ保護用粘着フィルムを得た。この粘着フィルムの粘着力は4.9N/25mmであった。得られた粘着フィルムを用いて、前記の方法に従って実用評価を行った。研削加工後のウェハ裏面に、割れやクラックは存在しなかった。粘着フィルム剥離後のウェハ表面には、研削水の浸入による汚染や、糊残りによる汚染は発見されなかった。結果を表1に示す。

【 0 0 9 0 】

実施例 4

実施例 1 の粘着剤塗布液の調製において、アクリル酸アルキルエステル系共重合体の調製例 1 で調製したエマルション液の代わりに、アクリル酸アルキルエステル系共重合体の調製例 3 で調製したエマルション液を用い、添加量を 5 0 重量部とした以外は全て、実施例 1 と同様にして半導体ウェハ保護用粘着フィルムを得た。この粘着フィルムの粘着力は $5.5 \text{ N} / 25 \text{ mm}$ であった。得られた粘着フィルムを用いて、前記の方法に従って実用評価を行った。研削加工後のウェハ裏面に、割れやクラックは存在しなかった。粘着フィルム剥離後のウェハ表面には、研削水の浸入による汚染や、糊残りによる汚染は発見されなかった。結果を表 1 に示す。

【 0 0 9 1 】

実施例 5

基材フィルムとして、基材フィルムの調製例 4 で調製したフィルムを用いた以外は全て、実施例 1 と同様にして半導体ウェハ保護用粘着フィルムを得た。この粘着フィルムの粘着力は $3.6 \text{ N} / 25 \text{ mm}$ であった。得られた粘着フィルムを用いて、前記の方法に従って実用評価を行った。研削加工後のウェハ裏面に、割れやクラックは存在しなかった。粘着フィルム剥離後のウェハ表面には、研削水の浸入による汚染や、糊残りによる汚染は発見されなかった。結果を表 1 に示す。

【 0 0 9 2 】

比較例 1

基材フィルムとして、基材フィルムの比較調製例 1 で調製したフィルムを用いた以外は全て、実施例 1 と同様にして半導体ウェハ表面保護用粘着フィルムを得た。この粘着フィルムの粘着力は $3.7 \text{ N} / 25 \text{ mm}$ であった。得られた粘着フィルムを用いて、前記の方法に従って実用評価を行った。研削加工後のウェハ裏面に、割れやクラックは存在しなかった。粘着フィルム剥離後のウェハ表面には、糊残りによる汚染は発見されなかったが、全観察チップ数に対して 1 1 % のチップに、研削水の浸入に起因する汚染が観察された。結果を表 2 に示す。

【 0 0 9 3 】

比較例 2

実施例 1 の粘着剤塗布液の調製において、アクリル酸アルキルエステル系共重合体の調製例 2 で調製したエマルション液の添加量を 5 重量部とし、架橋剤の添加量を 0. 8 4 重量部とした以外は全て、実施例 1 と同様にして半導体ウェハ表面保護用粘着フィルムを得た。この粘着フィルムの粘着力は 5. 4 N / 2 5 m m であった。得られた粘着フィルムを用いて、前記の方法に従って実用評価を行った。研削加工後のウェハ裏面に、割れやクラックは存在しなかった。粘着フィルム剥離後のウェハ表面には、糊残りによる汚染は発見されなかったが、全観察チップ数に対して 8 % のチップに、研削水の浸入に起因する汚染が観察された。結果を表 2 に示す。

【 0 0 9 4 】

比較例 3

実施例 1 の粘着剤塗布液の調製において、アクリル酸アルキルエステル系共重合体の調製例 2 で調製したエマルション液の添加量を 1 2 0 重量部とし、架橋剤の添加量を 1. 7 6 重量部とした以外は全て、実施例 1 と同様にして半導体ウェハ表面保護用粘着フィルムを得た。この粘着フィルムの粘着力は 3. 3 N / 2 5 m m であった。得られた粘着フィルムを用いて、前記の方法に従って実用評価を行った。研削加工後、1 0 枚中 3 枚のウェハに割れが発見された。残りの 7 枚のウェハについて、粘着フィルム剥離後のウェハ表面には、糊残りによる汚染は発見されなかったが、全観察チップ数に対して 3 5 % のチップに、研削水の浸入に起因する汚染が観察された。結果を表 2 に示す。

【 0 0 9 5 】

比較例 4

粘着剤層の厚みを 7 0 μ m とした以外は全て、実施例 1 と同様にして半導体ウェハ表面保護用粘着フィルムを得た。この粘着フィルムの粘着力は 1 9. 1 N / 2 5 m m であった。得られた粘着フィルムを用いて、前記の方法に従って実用評価を行った。研削加工後のウェハ裏面に、割れやクラックは存在しなかった。しかしながら、剥離機での剥離の際に 1 0 枚のウェハ全てについて、剥離中にウェ

ハが剥離機の真空チャックテーブルから外れて剥離動作がストップするという剥離不良が起こり、粘着フィルムを剥離することができなかった。結果を表 2 に示す。

【 0 0 9 6 】

比較例 5

架橋剤の添加量を 7. 5 重量部とした以外は全て、実施例 1 と同様にして半導体ウェハ表面保護用粘着フィルムを得た。この粘着フィルムの粘着力は 3. 5 N / 2 5 m m であった。得られた粘着フィルムを用いて、前記の方法に従って実用評価を行った。研削加工後のウェハ裏面に、割れやクラックは存在しなかった。粘着フィルム剥離後のウェハ表面には、糊残りによる汚染は発見されなかったが、全観察チップ数に対して 3 8 % のチップに、研削水の浸入に起因する汚染が観察された。結果を表 2 に示す。

【 0 0 9 7 】

比較例 6

架橋剤の添加量を 0. 0 3 重量部とした以外は全て、実施例 1 と同様にして半導体ウェハ表面保護用粘着フィルムを得た。この粘着フィルムの粘着力は 4. 9 N / 2 5 m m であった。得られた粘着フィルムを用いて、前記の方法に従って実用評価を行った。研削加工後のウェハ裏面に、割れやクラックは存在しなかった。粘着フィルム剥離後のウェハ表面に、研削水の浸入による汚染は存在しなかったが、全観察チップ数に対して 2. 6 % のチップに、糊残りによる汚染が発見された。結果を表 3 に示す。

【 0 0 9 8 】

比較例 7

基材フィルムとして、基材フィルムの比較調製例 2 で得られた基材フィルムを用いた以外は全て、実施例 1 と同様にして半導体ウェハ表面保護用粘着フィルムを得た。この粘着フィルムの粘着力は 5. 4 N / 2 5 m m であった。得られた粘着フィルムを用いて、前記の方法に従って実用評価を行った。研削加工後のウェハ裏面に、割れやクラックは存在しなかった。粘着フィルム剥離後のウェハ表面に、研削水の浸入による汚染は存在しなかったが、全観察チップ数に対して 5 %

のチップに、研削水の浸入に起因する汚染が発見された。結果を表 3 に示す。

【 0 0 9 9 】

比較例 8

実施例 1 の粘着剤塗布液の調製において、アクリル酸アルキルエステル系共重合体の調製例 2 で調製したアクリル酸アルキルエステル系共重合体の代わりに、アクリル酸アルキルエステル系共重合体の比較調製例 1 で調整したアクリル酸アルキルエステル系共重合体を用い、その添加量を 2 0 重量部とし、架橋剤の添加量を 0. 2 4 重量部とし、粘着剤層の厚みを 3 5 μ m 以下は全て、実施例 1 と同様にして半導体ウェハ表面保護用粘着フィルムを得た。この粘着フィルムの粘着力は 2. 8 N / 2 5 m m であった。得られた粘着フィルムを用いて、前記の方法に従って実用評価を行った。研削加工後、1 0 枚中 2 枚のウェハに割れが発見された。残りの 8 枚のウェハについて、粘着フィルム剥離後のウェハ表面には、糊残りによる汚染は発見されなかったが、全観察チップ数に対して 3 2 % のチップに、研削水の浸入に起因する汚染が観察された。結果を表 3 に示す。

【 0 1 0 0 】

比較例 9

基材フィルムとして、基材フィルムの比較調製例 3 で得られた基材フィルムを用いた以外は全て、実施例 1 と同様にして半導体ウェハ表面保護用粘着フィルムを得た。この粘着フィルムの粘着力は 1 6. 5 N / 2 5 m m であった。得られた粘着フィルムを用いて、前記の方法に従って実用評価を行った。研削加工後のウェハ裏面に割れやクラックは存在しなかった。しかしながら、剥離機での剥離の際に 8 枚のウェハ全てについて、剥離中にウェハが剥離機の真空チャックテーブルから外れて剥離動作がストップするという剥離不良が起こり、粘着フィルムを剥離することができなかった。結果を表 3 に示す。

【 0 1 0 1 】

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
基材フィルムの種類	PET	PEN	EVA/PET	PET	EVA/PET
基 材 フ ィ ル ム *1 貯蔵弾性率E' (Pa)	5.0×10 ⁸	6.1×10 ⁸	5.0×10 ⁸	5.0×10 ⁸	5.0×10 ⁸
基材フィルム厚み *1 (μm)	50	75	50	50	15
共重合体 (A) の tan δ が最高となる温度 (°C)	-10	-10	-10	-39	-10
共重合体 (B) の tan δ が最高となる温度 (°C)	12	12	12	12	12
共重合体 (B) の添加量 *2 (重量部)	50	80	20	50	50
架橋剤の添加量 *3 (重量部)	2.0	0.5	5.0	2.0	2.0
粘着剤層厚み (μm)	15	20	35	15	15
粘 着 力 (N/25mm)	7.8	10.1	4.9	5.5	3.6
研削中のウェハ割れ・クラック (枚)	無し	無し	無し	無し	無し
剥離機での剥離性	合格	合格	合格	合格	合格
研削屑浸入による 汚染発生率C _r (%)	0	0	0	0	0
糊残りによる 汚染発生率C _r (%)	0	0	0	0	0

【0102】

【表 2】

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
基材フィルムの種類	EVA	PET	PET	PET	PET
基材フィルム *1 貯蔵弾性率E' (Pa)	4.0×10^7	5.0×10^9	5.0×10^9	5.0×10^9	5.0×10^9
基材フィルム厚み *1 (μm)	120	50	50	50	50
共重合体 (A) の $\tan \delta$ が最高となる温度 ($^{\circ}\text{C}$)	-10	-10	-10	-10	-10
共重合体 (B) の $\tan \delta$ が最高となる温度 ($^{\circ}\text{C}$)	12	12	12	12	12
共重合体 (B) の添加量 *2 (重量部)	50	5	120	50	50
架橋剤の添加量 *3 (重量部)	2.0	2.0	2.0	2.0	12.5
粘着剤層厚み (μm)	15	15	15	70	15
粘着力 (N/25mm)	3.7	5.4	3.3	19.1	3.5
研削中のウェハ割れ・クラック (枚)	無し	無し	3枚割れ	無し	無し
剥離機での剥離性	合格	合格	合格	10枚剥離不良	合格
屑浸入による 汚染発生率Cr (%) :	11	8	35	-	38
糊残りによる 汚染発生率Cr (%) :	0	0	0	-	0

【0103】

【表 3】

基 材 の 種 類	比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9
基 材 フィルム *1 貯蔵弾性率 E' (Pa)	PET	PET/EVA	PET	PET
基 材 フィルム 厚み : *1 (μm)	50	70	50	128
共重合体 (A) の $\tan \delta$ が最高となる温度 ($^{\circ}\text{C}$)	-10	-10	-10	-10
共重合体 (B) の $\tan \delta$ が最高となる温度 ($^{\circ}\text{C}$)	12	12	58	12
共重合体 B の添加量 (重量部) *2	50	50	20	50
架 橋 剤 の 添 加 量 (重量部) *3	0.05	2.0	0.5	2.0
粘 着 剤 層 厚 み (μm)	15	15	35	15
粘 着 力 (N/25mm)	4.9	5.4	2.8	16.5
研削中のウェハ割れ・クラック (枚)	無し	無し	2枚割れ	無し
剥離機での剥離性	合格	合格	合格	8枚剥離不良
研削屑浸入による 汚染発生率 Cr (%)	0	5	32	0
糊残りによる 汚染発生率 Cr (%)	2.6	0	0	0

【0104】

＜表 1～3 の記載の説明＞

* 1 : 基材フィルムとして、積層フィルムを用いた場合は、粘着剤層が形成された側の基材フィルムの貯蔵弾性率、及び厚みを示す。
 * 2 : アクリル酸アルキルエステル系共重合体 (A) 100 重量部に対するアクリル酸アルキルエステル系共重合体 (B) の添加量を示す。
 * 3 : アクリル酸アルキルエステル系共重合

体（A）及び（B）の合計量 1 0 0 重量部に対する架橋剤の添加量を示す。

【 0 1 0 5 】

【発明の効果】

本発明に係わる半導体ウェハ表面保護用粘着フィルムを用いることにより、研削水が浸入しやすい半導体ウェハの表面形状や、研削条件のもとでも、半導体ウェハ表面の凹部に対してよく密着して研削水の浸入によるウェハ表面の汚染、破損を防止することができる。また、剥離の際には適度な粘着力で剥離できるためウェハの破損や剥離作業性を悪化させることがなく、剥離後のウェハ表面に糊残りしてウェハを汚染することの無い優れた非汚染性を同時に達成できる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 優れた密着性、破損防止性、及び非汚染性を有する半導体ウエハ表面保護用粘着フィルムを提供する。

【解決手段】 25℃の貯蔵弾性率が $1 \times 10^8 \sim 1 \times 10^{10}$ Pa、厚みが $10 \sim 120 \mu\text{m}$ である基材フィルムの片面に粘着剤層が形成され、該粘着剤層が、架橋剤と反応し得る官能基を有し、動的粘弾性の $\tan \delta$ が最大となる温度が $-50 \sim 5^\circ\text{C}$ であるアクリル酸アルキルエステル系共重合体(A) 100重量部、架橋剤と反応し得る官能基を有し、動的粘弾性の $\tan \delta$ が最大となる温度が 5°C 超、 50°C 以下であるアクリル酸アルキルエステル系共重合体(B) 10～100重量部、(A)及び(B)の合計量100重量部に対し1分子中に2個以上の架橋反応性官能基を有する架橋剤(C) 0.1～10重量部を含み、厚みが $5 \sim 50 \mu\text{m}$ である半導体ウエハ表面保護用粘着フィルム。

【選択図】 なし。

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005887]

1. 変更年月日 1997年10月 1日
[変更理由] 名称変更
住 所 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
氏 名 三井化学株式会社